### PCT

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/18026

C08F 8/32, C02F 1/56

**A2** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

28. November 1991 (28.11.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE91/00403

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 1991 (14.05.91)

(30) Prioritätsdaten:

AP C08F/340 809-7 18. Mai 1990 (18.05.90) P 40 16 543.4-44 18. Mai 1990 (18.05.90) DE

(71) Anmelder (nur für US): DIETRICH, Ina (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; DIETRICH, Michael (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Bodestr. 2 d, D-1530 Teltow (DE). DIETRICH, Axel (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Sedanstr. 41, D-7900 Ulm (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR POLYMERENCHEMIE "ERICH CORRENS" [DE/DE]; Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOHLKE, Ulrich [DE/DE]; Dobrowolskistr. 30, D-1597 Potsdam (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Wiesenstr. 7, D-1530 Teltow (DE). JOBMANN, Monika [DE/DE]; E.-E.-Kisch-Str. 91, D-1090 Berlin (DE). BISCHOFF, Carmen [DE/DE]; Ernst-Thälmann-Str. 117 d, D-1530 Teltow (DE). WOTZKA, Joerg [DE/DE]; Waltersdorferstr. 13, D-1183 Berlin (DE). STARKE, Wolfgang [DE/DE]; Kiefholzstr. 166 b, D-1195 Berlin (DE). ROTHER, Gudrun [DE/DE]; Hubertusstamm 75, D-1597 Postdam (DE). DAUTZENBERG, Herbert [DE/DE]: Isarstr. 88. D-1530 Tel-ZENBERG, Herbert [DE/DE]; Isarstr. 88, D-1530 Teltow (DE).

(72) Erfinder: DIETRICH, Klaus (verstorben).

(74) Gemeinsamer Vertreter: INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS"; Patentbüro, Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), ET (europäisches Pa sches Patent), SE (europäisches Patent), US.

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: NOVEL ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAM ACID COPOLYMERS, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NEUE ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAMSÄURE-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to novel acrylamidoxim-acrylhydroxam acid copolymers, a process for making them and their use as primary flocculation agents for water treatment. Using technically simple reaction methods, copolymers are obtained which are insoluble in water over a wide pH range and contain a high proportion of the amidoxim and hydroxam acid groups typical of the copolymer with a molar mass > 15,000. The copolymers of the invention are made by heating polyacryl nitrile with a hydroxyl amine solution set at a pH of 5.5 to 8 in the molar ratio 1:1 to 2.5:1 in the aqueous phase in the presence of 1.0 to 11.25 mol salt per mol PAN with mixing up to the reaction of at least 95 % of the nitrile groups, and then washed, isolated and dried in the known way, and taking the powder produced to the soluble state, if necessary by treatment with acid or alkali.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Primärflockungsmittel für die Wasserreinigung. Bei technisch einfacher Reaktionsführung werden Copolymere gewonnen, die in einem weiten pH-Bereich wasserunlöslich sind und einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Amidoxim- und Hydroxamsäure-Gruppen der Molmasse > 15 000 enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden hergestellt, indem Polyacrylnitril mit einer Hydroxylaminlösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wurde, im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in wäßriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zum mindestens 95 %igen Nitrilgruppenumsatz erwärmt, anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet und das entstandene Pulver ggf. durch Säure- oder Laugenbehandlung in den löslichen Zustand überführt wird.

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	Fi	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	rr	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CC	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senega!
CH	Schweiz	KR	Republik Korca	SU	Soviet Union
Cl	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		_
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

25

30

Neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure15 Copolymere, die durch Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydroxylamin gewonnen werden und sich aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit in einem weiten pH-Bereich vorteilhaft für die
Wasserreinigung einsetzen lassen.

In der Literatur wird die Synthese der Homopolymere des Acrylamidoxims und der Acrylhydroxamsäure durch polymeranaloge Umsetzung beschrieben.

So erhält man nach F. Schouteden, Makromolekulare Chemie 27, 246 (1958), reines Polyacrylamidoxim durch Reaktion von niedermolekularem Polyacrylnitril (PAN) (Molmasse < 15 000) mit Hydroxylamin in Dimethylformamidlösung. Die Amidoximgruppen können in nachgeschalteten sauren Hydrolysereaktionen zu Polymerstrukturen mit 25 Mol-% Hydroxamsäure-, 46,5 Mol-% Amidund 28,5 Mol-% Carboxylgruppen oder zu einem Polymer mit 25 Mol-% Amidoxim-, 21,5 Mol-% Amid- und 53,5 Mol-% Carboxylgrup-

pen umgewandelt werden (BE-PS 541 496, US-PS 3 063 950, US-PS 3 063 951). Die so hergestellten Acrylamidoxim-Polymere sind aufgrund ihrer relativ niedrigen Molmasse in verdünnten Säuren und Laugen löslich, jedoch bleiben ihnen wesentliche, an hohe

Molmassen gebundene Einsatzgebiete verschlossen. Auch hochmolekulares PAN ( η = 2,5 ml/g; DMF; 25 °C) läßt sich mit aus seinem Hydrochlorid freigesetztem Hydroxylamin in Dimethylformamidlösung zu Polyacrylamidoxim umsetzen (F. Schouteden, Makromolekulare Chemie 24, 25 (1957)), jedoch sind diese Poly-

40 mere nach der Trocknung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, quellen in verdünnten wäßrigen Lösungen von Alkalien oder Säuren und lassen sich nur in Schwefelsäure lösen.

Reine Polyacrylhydroxamsäure wird durch Umsetzung von Car-45 bonylverbindungen (Carbonamide, Carbonsäuren, Carbonsäurehalegenide, Carbonsäureester) mit Hydroxylamin in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, erhalten (US-PS 4 587 306, FR-PS 2 476 113, EP-PS 0 104 970). Da diese Umsetzung i.A. stark alkalische Bedingungen erfordert, ist jedoch eine Hydrolyse sowohl des Ausgangsstoffes als auch des Reaktionsproduktes nicht auszuschließen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Die Hydrolyse von Acrylamidoxim-Polymeren in kalter Salzsäure (15-37 %) zu Hydroxamsäurestrukturen wurde in US-PS 3 345 344 beschrieben. Bei dieser Verfahrensweise entstehen aufgrund der hohen Acidität des Reaktionsmediums Acrylsäureeinheiten durch Weiterhydrolyse der gebildeten Hydroxamsäuregruppen. Die Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydroxylamin führt zur Bildung von Acrylamidoximstrukturen. Sie wird z.B. an Fasern vorgenommen, um solche Eigenschaften wie die Anfärbbarkeit sowie die chemische und thermische Beständigkeit zu verbessern (DD-PS 13 439, US-PS 2 959 574). Diese Reaktion darf jedoch nur bis zu geringen Umsätzen durchgeführt werden, da die textilen Eigenschaften der PAN-Fasern erhalten bleiben müssen.

Nach DE-OS 2 658 907 werden Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten durch Reaktion mit Hydroxylamin und folgender Behandlung mit starken bis mittelstarken Säuren schwer brennbar. Bei dieser Verfahrensweise entstehen sowohl in organischen als auch in anorganischen Medien unlösliche Polymere.

In DE-OS 2 724 259 wird die Flammfestmodifizierung von nitrilgruppenhaltigen Polymeren durch oberflächliche Behandlung mit Hydroxylamin und anschließende Komplexierung der Faser mit Metallen beschrieben. Hierbei entstehen ebenfalls unlösliche Produkte.

Nach US-PS 3 088 798 und 3 088 799 werden pulverförmige Acrylnitril-Polymere mit der methanolischen Lösung von Hydroxylamin umgesetzt. Die Produkte sind zur Komplexbindung von Uran-, Gold- und Kupferionen geeignet. Sie enthalten Amidoximgruppen. Für die Anwendung als Ionenaustauscherharze sind ebenfalls Umsetzungen von vernetzten nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylamin in wäßriger und organischer Phase bekannt. die zu Produkten mit Amidoxim als komplexierender Gruppe führen (DE-PS 1 069 130, DE-OS 3 630 935, JP-OS 56/053, JP-OS 58/059 204. EP-PS 76 404). Aufgrund ihres für diesen Einsatzzweck nötigen Vernetzungsgrades, sind die Polymere in wäßrigen Lösungen quellbar und unlöslich in bekannten Lösungsmitteln.

Bei allen bisher bekannten Umsetzungen von nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylaminsalzen, die in Molverhältnissen bis zu 2:1 Hydroxylamin:PAN erfolgten, wurde das Hydroxylamin in Form seiner Salze (Hydroxylammoniumchlorid, Hydroxylammoniumsulfat, Hydroxylammoniumacetat) im Reaktionsmedium (Wasser, Alkohol, Dimethylformamid) gelöst und durch Einstellen eines pH-Wertes >6 freigesetzt.

10

15

20

25

30

35

Dies bedeutet, daß die Ionenstärke im Reaktionssystem auf <2 Mol Salz/Mol PAN begrenzt wurde. Auf diese Art wurden in organischen Lösungsmitteln durch Hydroxylaminolyse von Nitrilen oder Carbonylverbindungen bisher entweder Acrylamidoximoder Acrylhydroxamsäurehomopolymerisate erhalten.

Ziel der Erfindung sind neue hochmolekulare Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere und ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Copolymere, die in wäßrigen Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslich sind und Polyelektrolyteigenschaften aufweisen.

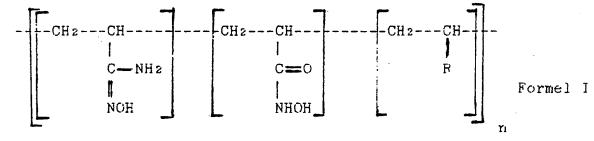
Die Aufgabe besteht darin, durch Polymermodifizierung von Polyacrylnitril oder Acrylnitril-Copolymeren mit Sulfonatund/oder Estergruppen in technisch üblichen Konzentrationen mit Hydroxylamin in wäßriger Phase in einer Einstufenreaktion unter technisch einfacher Reaktionsführung zu neuen, in wäßrigen Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslichen hochmolekularen Copolymeren zu gelangen und eine Verwendung dieser Copolymere aufzuzeigen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen entsprechend der Struktur nach Formel I Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol%, sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auf, die auf die chemische Struktur des Ausgangspolymers zurückzuführen sind, wobei

 $R_1 = C = N < 5 \text{Mol} \% \text{ und/oder}$ 

R2 = Ester- oder Sulfonatstrukturen 0,1 - 10 Mol% darstellen. Diese können z.B. Carbonsäuremethylester und/oder Methylensulfonatstrukturen sein.

Der Polymerisationsgrad beträgt n = 50 bis  $3x10^3$ .



- 40 Das erfindungsgemäße Copolymer der allgemeinen Formel I liegt als farbloses rieselfähiges Pulver vor. Das Polymer ist im pH-Bereich 4 bis 11 unlöslich und besitzt eine feinporige Oberfläche. Es kann durch Säure- oder Laugenbehandlung in den gelösten Zustand überführt werden.
- 45 Das entstandene Copolymer ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß es sich durch Säure- oder Laugeneinfluβ unter Bildung von Carboxylgruppen chemisch verändert.

Das Polymer ist anhand der Elementaranalyse sowie durch seine Molmasse, die 2,25x10<sup>4</sup> bis 1,6x10<sup>6</sup> beträgt, und die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nachweisbar charakterisiert.

Die chemische Struktur läßt sich anhand der Elementaranalyse, durch IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie nachweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem das gewünschte Copolymer in einer Einstufenreaktion durch Modifizierung von Polyacrylnitril (PAN) oder Acrylnitrilcopolymeren 10 der Molmasse > 15 000 bis 1x106 Dalton mit Hydroxylamin (HYA) im Molverhältnis 1:1 bis 1:2,5 in einer wäßrigen Salzlösung von pH = 5,5 bis 8 mit 1,0 bis 11,25 Mol Salz/Mol PAN hergestellt wird. Dabei gelingt es, das hochmolekulare PAN in der wäßrigen Phase nahezu vollständig umzusetzen und damit einen 15 hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäuregruppen zu erhalten. Für die Verfahrensweise wird eine Hydroxylaminsulfatlösung ggf. durch Zusatz von Salz auf die angegebene Elektrolytkonzentration eingestellt und das PAN anschließend bei einem pH-Wert 20 Salzlösung zwischen 5,5 und 8 pulverförmig als Homo- oder Copolymer zugegeben, wobei das Mischungsverhältnis 1:1 2.5:1 Mol Hydroxylamin pro Mol Nitril beträgt. Die Durchmischung kann bei der Umsetzung durch Konvektion oder mechanisches Rühren bei 323 bis 383 K im Verlauf von 10 bis 600 min 25 Das Reaktionsprodukt ist zu isolieren (z.B.filtrieren, zentrifugieren, abpressen) und mit der doppelten bis 10 fachen Menge Wasser zu waschen. Es ist dann ohne weitere Behandlung oder nach Trocknung verwendbar. Die Einstellung der 30 Salzlösung auf den für die erfindungsgemäße Arbeitsweise notwendigen pH-Wert erfolgt in üblicher Weise mit einem basischen Stoff, z.B. Alkali- oder Ammoniumhydroxyd. Der Einsatz des Hydroxylamins kann als technische Lösung, reines Salz oder Lösung mit Neutralsalzzusatz erfolgen.

35

40

Das erfindungsgemäß hergestellte Copolymer eignet sich im pH-Bereich 4 bis 11 hervorragend als Flockungs- und Abtrennungs-mittel für suspendierte organische und/oder anorganische Feststoffe mit Feststoffgehalten bis zu 10 g/l und organische oder anorganische lösliche Substanzen.

Dazu wird eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers in Wirkstoffmengen >= 0.5 mg/l dem zu reinigenden Wasser zugegeben und bei Temperaturen zwischen 273 und 373 K vorzugsweise >273 bis <333 K geflockt

45 Die Wirkstoffmenge hängt von der Konzentration und Ladung der abzutrennenden Stoffe im Wasser ab. wobei es vorteilhaft ist. von kleineren Mengen der Flockungsmittellösung auszugenen.

10

15

30

die je nach abzutrennender Substanz ggfs. erhöht werden können. Innerhalb weniger Minuten kann eine intensive Klärung des Wassers beobachtet werden. Die Abtrennung der Klarphase von dem Schlamm kann in handelsüblichen Einrichtungen erfolgen, wie sie aus der Abwasserreinigung bekannt sind.

Zur Herstellung der Flockungsmittel-Lösung wird das farblose Pulver in verdünnten Mineral- oder organischen Säuren mit pH-Werten von 1,1 bis 3 oder in Basen aufgelöst. Geeignet sind 0,03 bis 1,0 N Salzsäure, 0,03 bis 0,1 N Salpetersäure, 0,2 bis 2 N Phosphorsäure, 0,2 bis 1 N Ameisensäure, 0,5 bis 2 N Essigsäure, 0,25 bis 2 N Oxalsäure, 0,5 bis 1,0 N Zitronen-

säure, 0,1 bis 1,0 N Kali- oder Natronlauge.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Flockungsmittellösung lassen sich organische und/oder anorganische suspendierte Feststoffe <100 /um, z. B. Kolloide, Farbstoffpigmente oder Kohlepartikel, und/oder organische oder anorganische wasserlösliche Substanzen einfach und schnell ohne Nachfällerscheinungen bei hoher Sedimentationsgeschwindigkeit abtrennen. Dabei ist die Lösung mindestens 20 Tage bei 293 K lagerstabil.

Abtrennen lassen sich auch organische wasserlösliche Substanzen mit Molmassen > 200 g/Mol und mit polaren funktionellen Gruppen, z. B. Farbstoffe, und Zwischenprodukte der organischen Synthese. Da die Polymere vollständig sedimentieren, wird die Umwelt nicht durch eventuell überdosiertes Flokkungsmittel, wie bei Flockulanten möglich, belastet.

Durch Zusatz polyvalenter Anionen bzw. Kationen ist eine Erweiterung des pH-Bereiches auf pH = 2 bis 12 möglich. Dabei kann man sowohl die Sulfationen oder Erdalkaliionen enthaltende Lösung gezielt der Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers zugeben und beide Lösungen intensiv vermischen, als auch die in löslicher oder in fester Form vorliegenden Erdalkalisalze und das eingesetzte Copolymer getrennt der zu flockenden wäßrigen Suspension zusetzen.

35 Folgende Beispiele belegen die erfindungsgemäße Lösung:

#### Beispiel 1

10,6 g PAN-Pulver der Molmasse 200 000 werden in 45 ml H20 dispergiert und in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückfluß-kühler und Einfüllstutzen auf eine Temperatur von 348 K erwärmt. 150 ml einer 1 molaren Hydroxylammoniumsulfatlosung werden mit 49,5 g Ammoniumsulfat versetzt. Durch Zugabe von 50 ml 6 M Natronlauge wird der Reaktions-pH-Wert von 6.7 eingestellt. Man erhält auf diese Weise eine Gesamtsalzkonzentration von 7.8 Mol lonen (Na+, NH4+, SO4--) pro Mol Nitril im Reaktionssystem. Unter Rühren gibt man die auf 348 K erwärmte

20

25

Hydroxylammoniumsulfatlösung o.g. Zusammensetzung zu der PAN-Dispersion und trennt nach Ablauf einer Reaktionszeit von t = 300 min das dispergierte Reaktionsprodukt ab.

Nach Waschen mit insgesamt 500 ml H20 und anschließender Filtration erhält man ein farbloses, rieselfähiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %. Das polymere Reaktionsprodukt mit der Molmasse 330 000 (Polymerisationsgrad n = 1,8x10³) ist durch folgendes Molverhältnis der funktionellen Gruppen charakterisiert:

10 Acrylamidoxim: 45 Mol-% Acrylhydroxamsäure: 55 Mol-%

Das Polymer ist löslich in verdünnten Säuren und Laugen und eignet sich zum Einsatz als Primärflockungsmittel.

#### 15 Beispiel 2

Tabelle 1 zeigt weitere Polymere in ihrer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die nach dem in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsverlauf, aber unter den angegebenen veränderten Reaktionsbedingungen hergestellt wurden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Zugabe von Natron- oder Kalilauge bzw. von Ammoniak. Die Ionenkonzentration wurde durch Zugabe von festem Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat oder der entsprechenden Chloride bzw. Acetate eingestellt. Es entstehen in allen Fällen pulverförmige Polymere mit guten Löslichkeitseigenschaften in verdünnten Säuren und Laugen.

Tabelle 1: Ansatzparameter für die Umsetzung von PAN mit 2 N Hydroxylaminsalzlösungen

30	Molverh.	Temp.	pH-Wert	Mol Ionen/	Polyme	rstruktur
	PAN:NH2OH	(K)		Mol Nitril	Acrylamid- oxim	Acrylhydro- xamsäure
	1:1	348	6,7	1	25	75
35	1:1.5	348	6,6	3	30	7 ()
	1:2.5	348	7,0	3,75	55	4.5
	1:1	323	5,5	10,0	.10	90
	1:1.6	348	6,7	8,0	40	60
	1:2,5	383	7,0	3,75	90	10
4()	1:2	333	5,5	5,0	4.5	55
	1:1.5	348	6,5	5,0	60	40
	1:1	348	8,0	1,0	55	45
	1:1.5	353	6,7	3,0	60	4 Û
	1:2	348	7,0	6.5	75	25
45.	1:1.5	348	7,5	10,9	35	65
	1:1.6	353	6.5	11,25	25	75
		•				

Die Reaktionszeit ist bei diesen Umsetzungen jeweils so wählen, daβ mindestens 95 % der Nitrilgruppen mit Hydroxylamin umgesetzt werden.

#### 5 Beispiel 3

10 g eines Acrylnitril-Allylsulfonat-Acrylsäuremethylester-Copolymeren (93:1:6 Mol-%) der Molmasse 1x106 werden in 50 ml H2O dispergiert. 200 ml einer 1 M Hydroxylammoniumsulfatlösung werden mit 50 ml 6 M Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt und in einem Doppelmantelreaktionsgefäβ mit Rührer, Thermometer Rückflußkühler auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren gibt man die Polymersuspension zu und trennt nach Ablauf der Reaktionszeit von 240 min das Produkt ab. Nach dem Waschen mit 500 ml Wasser und anschließender Filtration erhält man ein farbloses Polymergranulat mit einem Wassergehalt von ca. 60 % und einer auf den folgenden Struktureinheiten basierenden chemischen mensetzung:

75 % Acrylhydroxamsäure: 18 % Acrylamidoxim: 1 % Allylsulfonat: Acrylsäuremethylester: 6 %

#### Beispiel 4

25

30

35

10

15

20

10.6 g hochmolekulares PAN-Pulver (M > 150 000) wird in 45 ml H2O dispergiert und in einem 3-Hals-Rundkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler auf eine Temperatur von 353 K erwärmt. 20,85 g Hydroxylaminhydrochlorid werden zusammen mit 42.6 g Natriumsulfat und 39,6 g Ammoniumsulfat in 200 Wasser gelöst. Durch Zugabe von 26 ml 33%iger Natronlauge wird diese Lösung auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt. Unter Rühren mit 0,1 kWhl-1 wird die Hydroxylaminlösung in das Reaktionsgefäß gegeben und nach Ablauf der Umsetzung nach t = 450 min das Produkt abgetrennt und gewaschen. trieren unter Vakuum erhält man ein weißes, feinkörniges Polymer mit einem Wassergehalt von 45 % und einer auf folgenden

Struktureinheiten basierenden chemischen Zusammensetzung:

Acrylhydroxamsäure: 75 %

40 Acrylamidoxim: 25 %

#### Beispiel 5

In einem Doppelmantelreaktionsgefäß werden 9,83 g NH2OH. HCi. 45 gelöst in 70 ml 1 N NaOH (pH = 7). auf eine Temperatur von 373 K erwärmt. Unter Rühren gibt man eine Dispersion von 3 g PAN-Fulver des Polymerisationsgrades n = 150 in 100 ml H20 der

20

Temperatur 373 K zu und trennt das gebildete Reaktionsprodukt nach Ablauf der Reaktionszeit von 600 min ab.

Man erhält ein farbloses, pulverförmiges Produkt, dessen salzsaure Lösung mit Eisen-III-ionen einen intensiv rotbraunen Farbkomplex bildet.

#### Beispiel 6

Eine Kaolinsuspension mit einem Feststoffgehalt von 10 g/l und einer Wassertemperatur von 293 K wird mit einer 3%igen Flokkungsmittellösung in 0,5 N HCl versetzt, so daß die dosierte Flokkungsmittelmenge 20 mg/l beträgt. Das verwendete Flokkungsmittel enthält folgende molare Anteile der Comonomerglieder:

15 40 % Acrylamidoxim

60 % Acrylhydroxamsäure

Die Sedimentation der Suspension wird anhand der erreichten Lichtdurchlässigkeit spektroskopisch verfolgt, und zwar in der mit Flockungsmittel behandelten (Reihe a) und der unbehandelten Suspension (Reihe b). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Sedimentationszeit	Reinigungseffekt (%)		
	(min)	Reihe a	Reihe b	
25	1	3	0	
	2	30	0	
	3	60	0,5	
	4	75	1,5	
30	5	80	3	
	10	92,5	9	
	12	95	10	

Während die unbehandelte Suspension praktisch nicht allein sedimentiert und die Lichtdurchlässigkeit nur um 10 % zunimmt. wird in der mit der Flockungsmittellösung behandelten Suspension eine schnelle und weitgehende Sedimentation erreicht, die in einer Transparenzzunahme von 95 % zu erkennen ist.

#### 40 Beispiel 7

45

Zu einer Kohletrübe mit einem Gehalt an suspendierten Feststoffen von 2 g/l werden unter guter Durchmischung 10 mg/l Flockungsmittel in Form der 0.1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure dosiert. Das Flockungsmittel enthält folgende Molanteile der Compnomerglieder:

75 % Acrylamidoxim

25 % Acrylhydroxamsäure

Der Kläreffekt wird abhängig von der Sedimentationszeit be-5 urteilt.

	Sedimentationszeit	Transp	earenz (%)	
10	(min)	geflockt	unbehandelt	
10	1	12	1	
	2	73	2	
	3	86	3,5	
	4	87	5	
15	10	91	17	

Nach Zusatz des Flockungsmittels erfolgt eine rasche Ausbildung voluminöser Flocken, die schnell sedimentieren und deren Größe, aus Sedimentationsmessungen berechnet, im Mittel 30 /um betragen.

#### Beispiel 8

20

25

30

In einer Reihe von Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, die sich in der Zusammensetzung der flockungsbeeinflussenden Gruppen unterscheiden. Die Einsatzmenge des Flokkungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l, d.h. 2 ml einer 1%igen Lösung des Polymers in n/10 Salzsäure auf 1 l Schlammkreidesuspension. Der Reinigungseffekt wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit ermittelt.

35	Versuch	Mol-% der eiger Copolymerantei:	Reinigungseffek (%)	
		Acrylamidoxim	Acrylhydroxams.	
	1	90	10	80
40	2	75	25	70
	3	50	50	90
	4	25	75	80
	5	10	90	85

#### Beispiel 9

Eine in Beispiel 8 beschriebene Schlämmkreidesuspension wird mit einem Flockungsmittel geflockt, dessen Zusammensetzung und Dosierung der des Versuches 3 in Beispiel 8 entspricht, wobei dieses Flockungsmittel in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und dann zur Flockung verwendet wird, um den Einfluß des Lösungsmittels auf das Flockungsergebnis charakterisieren zu können.

4	л
•	11

30

20	Lösungsmittel		mittel	Reinigungseffekt (%		
	0,03	N	HC1	82		
	0,03	N	HNOз	76		
15	0,1	N	HNO3	78		
	0,2	N	НзРО4	80		
	2,0	N	H3PO4	75		
	0,2	N	Ameisensäure	80		
	1,0	N	· ·	80		
20	0,5	N	Essigäure	79		
	2,0	N	••	80		
	0,2	N	Oxalsaure	81		
	0.5	N	Zitronensäure	79		
	1,0	N	ti .	78		
25	0,1	N	Natronlauge	63		
	0,1	N	Kalilauge	54		

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

#### Beispiel 10

Eine Suspension entsprechend Beispiel 8 wird mit einem 35 Flockungsmittel (entsprechend Versuch 3, Beispiel 8) geflockt. Das Flockungsmittel wird dazu in unterschiedlicher Dosierung der 1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure verwendet.

40	Dosierung des Flockungsmittels (ppm)	Reinigungseffekt
	0,5	20
	10	76
	100	92
45	1000	95
	10060	99

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

#### 5 Beispiel 11

10

25

30

Analog zu Beispiel 6 werden Kaolinsuspensionen bei unterschiedlichen Temperaturen geflockt. Folgende Ergebnisse wurden nach 10 min Sedimentationszeit erhalten:

	Temperatur		Reinigungseffekt (%)			
	(K)	Reihe a	Reihe b			
	273	75,8	0	ā	=	geflockt
15	293	92,5	9	ъ	=	unbehandelt
	333	95,0	15			

25

95,0

#### 20 Beispiel 12

373

Neutralen Standardlösungen von Farbstoffen (100 mg/l) setzt man eine 1 %ige Lösung des Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers in 0,1 N Salzsäure unter Durchmischung zu, läßt sedimentieren und bestimmt den Gehalt an Farbstoff in der überstehenden Flüssigkeit nach Filtration über ein Papierfilter quantitativ durch Kolorimetrie. Der Reinigungseffekt wird anhand von Eichkurven aus der verbliebenen Substanzkonzentration errechnet. Das verwendete Copolymer enthält folgende molare Anteile der Comonomerglieder:

- 60 % Acrylamidoxim
- 40 % Acrylhydroxamsäure

Folgende Reinigungseffekte (RE) wurden in den Farbstofflösungen nach 20 min Sedimentationszeit erzielt:

<b>4</b> ()	Farbstoff	Einsatzmenge des Acrylamidoxim- Copolymers (mg/l)	RE (%)
	Crypurrot	100	53.6
	(Wasserschad-	200	52,5
	stoff, Kat.I)	400	46,1
<u>4</u> E.		600	52,5
		1000	60,1

Columbia-	100	95,0
echtschwarz	200	97,6
	400	98,9
	600	98,9
	1000	99,7
	10000	100

#### Beispiel 13

10

15

5

Zu einer Lösung von 0,1 g/l Methylenblau wird die 0,1 %ige Losung des in Beispiel 12 genannten Copolymers in n/10 Natronlauge gegeben und durchmischt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und die Konzentration der Methylenblaulosung durch Kolorimetrie unter Verwendung einer Eichkurve bestimmt.

Folgender Reinigungseffekt wurde danach in der Farbstofflosung erzielt:

20 Einsatzmenge des

	Copolymers	RE (%)
	(mg/l)	(%)
	50	< 20
25	200	55
	500	80
	1000	95.5
	10000	98

30

35

40

#### Beispiel 14

Losungen von Columbiaechtscharlach in Wasser (100 mg/l) werden mit Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymeren verschiedener Comonomerzusammensetzung versetzt, wobei die Polymere jeweils als 3 %ige Losung in 0,5 N Salzsaure bei 293 K verwendet und je 600 ppm dosiert werden. Nach grundlicher Durchmischung wird nach 30 min Sedimentation abfiltriert und die Konzentration an Columbiaechtscharlach kolorimetrisch unter Verwendung einer vorher aufgestellten Eichkurve bestimmt. Es ergeben sich folgende Abtrenneffekte des Farbstoffes:

Versuch Mol-% der Copolymerkomponente Farbstoffabtrennung (%)

	Acrylamidoxim Acrylhydroxamsäure						
5	1	90	10	75			
	2	75	25	60			
	3	50	50	70			
	4	40	60	80			
	5	30	70	60			
10	6	20	80	70			
	7	10	90	80			

#### Beispiel 15

Bei Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 15 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen noch Ester- oder Sulfonatstrukturen aufweisen. Die Einsatzmenge des Flockungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l. Die Flockung wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension verfolgt. Der Reini-20 gungseffekt wurde nach 10 min Sedimentationszeit bestimmt.

	Versuch	Como	nome (Mol		eile	Reinigungs- effekt (%)	a =	Acrylhydroxams.
25		a	Þ	C	đ			Acrylamidoxim Allylsulfonat
					·			•
	1	60	40			83	<b>a</b> =	Methacrylsäure-
	2	62	30	1	7	78		ester
	3	65	25		10	75		

#### Beispiel 16

30

Eine Dispersion des Farbstoffes "Brillantblau" der chinonreihe (100 mg/l) wird mit unterschiedlichen Mengen der 35 1%igen Lösung eines Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymers (60:40) in 0,1 N HCl behandelt. Nach 10 min Sedimentationszeit wurden kolorimetrisch folgende Reinigungseffekte ermittelt:

40	Einsatzmenge des	RE
	Copolymers (mg/l)	(%)
	10	15
	100	65
45	400	85
	800	95
	1500	99

ť.

5

10

30

35

### Beispiel 17

Schwermetallsalzlösungen unterschiedlicher Metallionenkonzentrationen wurden bei verschiedenen pH-Werten mit unterschiedlichen Flockungsmittelmengen behandelt. Dazu wurde eine 1%ige Lösung eines Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers (75:25 Mol-%) in 0,1 N Salzsäure zu 100 ml der Metallsalzlosung dosiert und nach Abtrennen der gebildeten Flocken im Filtrat der Gehalt an Schwermetall polarographisch oder komplexometrisch bestimmt.

	Metall	Konz. der Metallsalz- lösung	pH-Wert der Metall- salzlösung	Einsatzmenge des Flockungsmittels (mg/l)	Abgetrennte Metallmenge (%)
15		10-4 Mpl/1	8,0	100	100
10		10-≅ Mol/l	8,0	100	100
	Ni=+	10-4 Mol/1	8,0	100	60
20	Zn=+	10 <sup>-5</sup> Mol/l	7,0	100	75
	Cd≖+	10-5 Mol/l	8,0	100	97
	Pb=+	10 <sup>-3</sup> Mol/l	7,0	100	. 88
25					

#### Beispiel 18

Flockung von Kaolinsuspensionen ab pH = 2

Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in Wasser mit einer Gesamtharte von 6°dH ist nach mehrstündigem Aufschwammen bei 20 °C uber 1 Stunde stabil. Diese Suspension, die auf den gewunschten pH-Wert eingestellt war, wurde durch Zusatz von 1%iger Flockungsmittellösung nach Beispiel 6. der Sulfationen in den angegebenen Konzentrationen zugesetzt wurden, geflockt.

40	Flockungsmittel- losung	- gelöst in	Kalium- sulfatzusatz mol/g FM	<b>-</b>	Suspension Transparent (%)
	20 mg/1	N/10 NaDH	_	2,2	<b>4</b> 0
	20 mg/l	N/10 NaOH	0.04	2,2	<b>7</b> 0
	100 mg/l	N/10 NaOH	0.1	2.1	75
45	100 mg/l	N/10 NaOH	0.01	2.0	Ġ
	20 mg/l	N/10 NaOH	-	3,€	50
	20 mg/l	N/10 NaOH	0. <b>0</b> E	3,6	7⊖

15

40

Die Messungen wurden in 100 ml Lange-Kolorimeter-Küvetten vorgenommen, in denen zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Küvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

#### Beispiel 19

10 Flockung von Kaolinsuspensionen bis pH = 12

Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in weichem Wasser (Gesamthärte 6°dH) wird nach mehrstündigem Aufschwämmen bei 20 °C verwendet. Diese Suspension, die auf den gewunschten pH-Wert eingestellt wurde, ist über eine Stunde stabil. Sie simuliert ein Abwasser und wird durch Zusatz von 1-proz. Flockungsmittellosungen nach Beispiel 6, denen Erdalkalisalze in der angegebenen Konzentration zugesetzt werden, geflockt.

		kungs- ellösung	.gelös	st in	Me≃+Sa mol/g		pH-We nach gabe		Trans	ension sparenz %)	
_	100	mg/l	N/10	NaOH	_			11,5	keir	e Flockg.	
25	100	mg/l	N/10	HC1	_			11,5		39,5	
	100	mg/l	N/10	HC1	0,025	Ca≃⁺	_	11,5		79,5	
	20	mg/l	N/10	HC1	0,025	Ca⊋→	-	11,5		75.0	
	100	mg/l	N/10	HC1	0,1	Ca≃→	-	12.0		80,0	
	100	mg/l	N/10	HC1	0,001	Ca≈→	-	12,0		70,0	•
30	100	mg/l	N/10	HC1	0,1	Sr≅⁺	-	10,5		85,0	
	100	mg/l	N/10	HC1	0.1	Ca≖→	-	10,2		90.0	
	500	mg/l	N/10	HC 1	0,1	Ca=-	-	12,0		85,0	
1	000	mg/l	N/10	HC1	0,1	Ca≃→	-	12,0		95,0	

Die Messungen wurden in einer 100 ml Lange-Kolorimeter-Kuvette vorgenommen, in der zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker geruhrt werden konnte. Die Transparenz in der Kuvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

#### Patentansprüche

Neue hochpolymere Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere auf Basis von Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril-Copolymeren der Molmasse >15000, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere entsprechend der Struktur nach Formel I

C-NH2 CEED R Formel I

15

5

10

Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsauregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol% bei einem Polymerisationsgrad von n=50 bis  $3\times10^{3}$  sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R enthalten, die

20 R₁ = C≡N < 5 Mol-% und/oder

 $R_{\rm m} = Ester-$  und/oder Sulfonatstrukturen zwischen 0,1 und 10 Mol-% sind,

wobei die Copolymere im pH-Bereich 4 bis 11 wasserunlöslich vorliegen.

25

- Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach Anspruch
   dadurch gekennzeichnet, daß die Esterstrukturen Carbonsauremethylester sind.
- 30 3. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach Anspruch
  1. dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatstrukturen
  4. Methylensulfonatstrukturen sind.
- Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach Anspruch
   1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere als farbloses rieselfahiges Produkt vorliegen.
- Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach Anspruch

   bis 4, dadurch gekennzeichnet. daß die Copolymere in

   verdunnten Sauren oder Laugen loslich sind und in diesen Medien Carboxylgruppen ausbilden.

10

15

20

25

30

6. Verfahren zur Herstellung von neuen hochmolekularen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymeren mit Acrylamidoximgruppen von 10 bis 90 Mol-%, Acrylhydroxamsäureäuregruppen von 10 bis 90 Mol-% und einem Polymerisationsgrad n = 50 bis 3x10<sup>∞</sup> der allgemeinen Formel I,

wobei gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auftreten, die

 $R_1 = C \equiv N < 5 \text{Mol} \% \text{ und/oder}$ 

 $R_2$  = Ester- und/oder Sulfonatstrukturen 0,1 bis 10 Mol% sind,

durch Modifizierung von Polyacrylnitril oder PAN-Copolymeren mit Hydroxylamin, dadurch gekennzeichnet, daß eine auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellte Hydroxylamin-lösung und PAN der Molmasse >15000 bis 106 Dalton als Homo- oder als Copolymer im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in einer Einstufenreaktion in wäßriger Phase in Gegenwart von . 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zu mindestens 95 %igem Nitrilgruppenumsatz bei 323 bis 383 K umgesetzt werden und das entstehende Produkt anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet wird.

- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Salz-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxaloder Zitronensaure aufgelöst werden.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die 40 entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Natron- oder Kalilauge aufgelöst werden.

- 7. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, zum Abtrennen von suspendierten Feststoffen < 100 /um und/oder gelösten Substanzen in Wirkstoffmengen der Flockungsmittellosung von 0.5 bis 10 000 mg/l Wasser bei pH-Werten von 4 bis 11.
- 10. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt im Wasser bis zu 10 g/l beträgt.
- 11. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach den Anspruchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorptionsmittel im pH-Bereich >= 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere und eine Sulfationen enthaltende Losung oder eine alkalische Flockungsmittellösung, die das Sulfat in Form eines löslichen Salzes in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol Sulfat/g Flockungsmittel enthalt, zugesetzt werden.
- 12. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorptionsmittel im pH-Bereich <= 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Losung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsaure-Copolymere und eine Erdalkaliionen enthaltende Losung oder eine saure Flockungsmittellosung, die die Erdalkaliionen in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol Metallion/g Flockungsmittel enthalt, zugesetzt werden.

1/1.

# Formel I

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

## WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

C08F 8/32, C02F 1/56

A3

DD

DE

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/18026

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

28. November 1991 (28.11.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE91/00403

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 1991 (14.05.91)

(30) Prioritätsdaten:

AP C08F/340 809-7 18. Mai 1990 (18.05.90) P 40 16 543.4-44

18. Mai 1990 (18.05.90)

(74) Gemeinsamer Vertreter: INSTITUT FÜR POLYMEREN-CHEMIE "ERICH CORRENS"; Patentbüro, Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).

(72) Erfinder: DIETRICH, Klaus (verstorben).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent) sches Patent), SE (europäisches Patent), US.

(Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Bodestr. 2 d, D-1530 Teltow (DE). DIETRICH, Axel (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Sedanstr. 41, D-7900 Ulm (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR POLYMERENCHEMIE "ERICH CORRENS" [DE/DE]; Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).

(71) Anmelder (nur für US): DIETRICH, Ina (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; DIETRICH, Michael

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GOHLKE, Ulrich [DE/ rfinder/Anmelder (nur für US): GOHLKE, Ulrich [DE/DE]; Dobrowolskistr. 30, D-1597 Potsdam (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Wiesenstr. 7, D-1530 Teltow (DE). JOBMANN, Monika [DE/DE]; E.-E.-Kisch-Str. 91, D-1090 Berlin (DE). BISCHOFF, Carmen [DE/DE]; Ernst-Thälmann-Str. 117 d, D-1530 Teltow (DE). WOTZKA, Joerg [DE/DE]; Waltersdorferstr. 13, D-1183 Berlin (DE). STARKE, Wolfgang [DE/DE]; Kiefholzstr. 166 b, D-1195 Berlin (DE). ROTHER, Gudrun [DE/DE]; Hubertusstamm 75, D-1597 Postdam (DE). DAUTZENBERG. Herbert (DE/DEI: Isarstr. 88. D-1530 Tel-ZENBERG, Herbert [DE/DE]; Isarstr. 88, D-1530 Teltow (DE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-9. Januar 1992 (09.01.92)

(54) Title: NOVEL ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAM ACID COPOLYMERS, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NEUE ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAMSÄURE-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to novel acrylamidoxim-acrylhydroxam acid copolymers, a process for making them and their use as primary flocculation agents for water treatment. Using technically simple reaction methods, copolymers are obtained which are insoluble in water over a wide pH range and contain a high proportion of the amidoxim and hydroxam acid groups typcial of the copolymer with a molar mass > 15,000. The copolymers of the invention are made by heating polyacryl nitrile with a hydroxyl amine solution set at a pH of 5.5 to 8 in the molar ratio 1:1 to 2.5:1 in the aqueous phase in the presence of 1.0 to 11.25 mol salt per mol PAN with mixing up to the reaction of at least 95 % of the nitrile groups, and then washed, isolated and dried in the known way, and taking the powder produced to the soluble state, if necessary by treatment with acid or alkali.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Primärflockungsmittel für die Wasserreinigung. Bei technisch einfacher Reaktionsführung werden Copolymere gewonnen, die in einem weiten pH-Bereich wasserunlöslich sind und einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Amidoxim- und Hydroxamsäure-Gruppen der Molmasse > 15 000 enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden hergestellt, indem Polyacrylnitril mit einer Hydroxylaminlösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wurde, im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in wäßriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zum mindestens 95 %igen Nitrilgruppenumsatz erwärmt, anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet und das entstandene Pulver ggf. durch Säure- oder Laugenbehandlung in den löslichen Zustand überführt wird.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
88	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
88	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	CB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinca	NO	
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL.	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	. –	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP		SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Japan	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Scnegal
CI	Côte d'Ivoire		Republik Korea	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CS.	Tschechoslowakei	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	_	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Danemark	MG	Madagaskar		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT International Application No PCT/DE 91/00403

I. CLASS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several class	sification symbols apply, indicate all) 6			
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC					
Int. (	Cl. <sup>5</sup> C 08 F 8/32; C 02 F 1/56				
II. FIELD	8 SEARCHED				
		entation Searched 7			
Classificati	on System	Classification Symbols			
Int. C	1. <sup>5</sup> C 08 F				
	Documentation Searched other				
	to the Extent that such Document	a are included in the Fields Searched *			
III DOCI	IMENTO CONCIDENCE TO BE OF STANDA				
Category *	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*  Citation of Document, 11 with Indication, where app	propriete of the relevant appearance 12	Balawant to Claim No. 13		
Y	US, A, 2959574 (N.T. WOODBERRY)		Relevant to Claim No. 13		
•	(cited in the application) see	column 2; claims 1,2	1-12		
Υ	DE, A, 3630935 (CASELLA AG) 24	March 1988	1-12		
	(cited in the application) see	claims 1-9	. ,		
• ,	110 4 2045044 (2.4 5550000000000000000000000000000000000				
Y	US, A, 3345344 (C.A. FETSCHER)	3 October 1967	1-12		
	(cited in the application) see	claims 1-3; example 1			
Α	US, A, 3063951 (F.L. SCHOUTEDEN	1) 13 November 1962	1		
,,	(cited in the application) see	the whole document			
Α	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, N	lo. 24, December 1986,	1		
	Columbus, Ohio, US; abstract No	. 209909J, ITAGAKI,			
ļ	KOJI: 'CHELATING RESINS FOR MET	AL IONS' page 38;			
	column R; & JP-A-61152706 (MITS	bubishi) see abstract			
Α	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90 No.	12 March 1979	1		
• ^	Columbus, Ohio, US; abstract No.	88278P FGAWA	'		
<b></b> .	HIROAKI: 'CHELATING RESINS AND	FIBRES FOR RECOVERY OF	•		
	URANIUM FROM SEA WATER' page 30	); column L: & JP-A-			
	78126088 see abstract	,			
A	FR, A, 2392040 (BAYER) 22 Decem	ther 1978 & DF_A_	1		
,,	23924259 see claims 1-5 (cited	in the application)	1		
* Specia	categories of cited documents: 10	"T" later document published after th	a international filing date		
"A" doc	ument defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflic cited to understand the principle	t with the application but		
	idered to be of particular relevance or document but published on or after the international	invention			
filin	g date	"X" document of particular relevance cannot be considered novel or	e; the claimed invention cannot be considered to		
Whic	ument which may throw doubts on priority claim(s) or the scited to establish the publication date of another ion or other special reason (as specified)	involve an inventive step "Y" document of particular relevance	e: the claimed invention		
"O" doc	ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve a document is combined with one	n inventive step when the		
	ir means Iment published prior to the International filing date but	ments, such combination being o in the art.			
later	than the priority date claimed	"&" document member of the same p	atent family		
	FICATION				
Date of the	Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Sea	rch Report		
14 Nove	ember 1991 (14.11.91)	2 December 1991 (02.12	.91)		
Internation	Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPI	EAN PATENT OFFICE				

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9100403 SA 47358

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are morely given for the purpose of information. 14/11/91

Patent document cited in search report Publication date			Patent family member(s)		
US-A-2959574		None			
DE-A-3630935	24-03-88	None			
JS-A-3345344		None			
JS-A-3063951		None			
R-A-2392040	22-12-78	DE-A- BE-A- JP-A- NL-A-	2724259 867526 53147820 7805689	07-12-78 27-11-78 22-12-78 30-11-78	

I. KLASSIFIKATION	DES ANN	ELDUNGSGEGENSTANDS (bel maker	on Kinszifikationssymbolon sind alle anzugeben)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Nach der Internations	ien Patenti	dassifikation (IPC) oder nach der nationale	in Maridhania and Australia	
Int.K1. 5 CO	8F8/32	C02F1/56	- succentration and 46, ILC	
II. RECHERCHIERTE	SACHGE	RISTE		
		·	Mindre Market	
Klassifikationssytem		Andrew Chief Co.	Mindestpriifstoff 7	
			Kiassifikationssymbole	
Int.K1. 5		C08F		
		Racherchierte nicht zum Mindestprüfstoff unter die recherchiert	gehörende Veröffentlichungen, soweit diese en Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	
		_	,	
III. EINSCHLAGIGE	EROFFE	TUCHUNGEN 9		
Art.* Kenazeio	haung der	Veröffentlichung 11 , soweit erforderlich un	ter Angabe der maßeshlichen Teile 12	Bets Assessed No. 13
				Betr. Anspruch Nr.13
מו	aer A	959 574 (N.T.WOODBERRY) Anmeldung erwähnt Balte 2; Ansprüche 1,2	8. November 1960	1-12
חוו	der A	30 935 (CASSELLA AG) 2 Inmeldung erwähnt Isprüche 1-9	4. März 1988	1-12
1 111	uer A	45 344 (C.A.FETSCHER)  nmeldung erwähnt  sprüche 1-3; Beispiel		1-12
in	oz der A	63 951 (F.L.SCHOUTEDEN nmeldung erwähnt s ganze Dokument	) 13. November	1
			-/	
"A" Veröffentlichung defalert, aber ni defalert, aber ni "E" literes Dokumen tionalen Anmeld "L" Veröffentlichungskarten naantus Veröffen anderen besonder "O" Veröffentlichung eine Benutzung, bezieht "P" Veröffentlichung	, die den nicht als ber st, das jede edatum von , die greige dienen zu is m einen zu is m einen zu stlichung b von Grund : , die zich : eine Ausst	ilgemeinen Stand der Technik sedent bedeutzen anzuschen ist ch erst am oder nach dem interna- öffentlicht worden ist set ist, einen Prioritätssangruch sten, oder durch die das Veröf- leren im Recherchembericht ga- slegt werden soll oder die aus einem tagegeben ist (wie ausgeführt) usf eine mindliche Offenberung, eilung oder andere Maßnahmen smilsternationalen Anmeldeda- rechten Prioritätsdatum veröffent-	"I" Späinre Veröffentlichung, die nach dem im meldeistum oder dem Prioritätsdatum vert ist und mit der Anmeldung nicht hollidiert. Verstindnis des der Erfindung gegrandelie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie an "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung to Erfindung kann nicht als nen oder auf e heit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung to Erfindung kann nicht als auf erfinderise ruhend betrachtet werden, wunn die Veröffe einer oder mengrung anderen Veröffentlich gorie in Veräfindung gebracht wird und dies einen Fachmann naheitiegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Pr	sondern ner zum genden Prinzips gegeben ist g; die bennspruch- ritaderischer Tätig- g; die bennspruch- her Tätigkeit be- milichung mit ungen dieser Kate- ze Verbindung für
Detem des Abschiusses de	- <b>i</b>	mala Barbara		
		BER 1991	Absendedatum des Internationales Recherch	e beicht
nternationale Recherchen EU		CHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollissichtigten Bedlenster PERMENTIER W.A.	M

Formhist PCT/ISA/210 (Blatt 2) (James: 1985)

III. EINSCHI	Internationales Aktenzeich AGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)	7 C17 DE 317 (04 (
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Telle	Betr. Anspruch Na
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 24, Dezember 1986, Columbus, Ohio, US; abstract no. 209909J, ITAGAKI, KOJI: 'CHELATING RESINS FOR METAL IONS' Seite 38; Spalte R; & JP-A-61152706(MITSUBISHI) siehe Zusammenfassung	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 12, März 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 88278P, EGAWA, HIROAKI: 'CHELATING RESINS AND FIBRES FOR RECOVERY OF URANIUM FROM SEA WATER' Seite 30; Spalte L; & JP-A-78126088 siehe Zusammenfassung	1
	FR,A,2 392 040 (BAYER) 22. Dezember 1978 &DE-A-23924259 siehe Ansprüche 1-5 in der Anmeldung erwähnt	1
		+ 45
	•	
HEI PCT/ISA/21	0 (Zmdzingen) (Jenner 1983)	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 9100403 SA 47358

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdekumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/11/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Dutum der Mitglied(er) der Veröffentlichung Patentfamilie		Detum der Voröffentlichung	
US-A-2959574		Keine		
DE-A-3630935	24-03-88	Keine		
US-A-3345344		Keine		
US-A-3063951		Keine		
R-A-2392040	22-12-78	DE-A- 2724259 BE-A- 867526 JP-A- 53147820 NL-A- 7805689	07-12-78 27-11-78 22-12-78 30-11-78	

THIS PAGE BLANK (USPTO)